

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Junji KATAMURA et al.

Title: HYDROGEN STORAGE MATERIAL, HYDROGEN
STORAGE BODY, HYDROGEN STORAGE DEVICE,
FUEL CELL VEHICLE, AND METHOD OF
MANUFACTURING HYDROGEN STORAGE MATERIAL

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: **MAR 12 2004**

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2003-085515 filed 03/26/2003.

Respectfully submitted,

Date MAR 12 2004

By 

FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日
Date of Application:

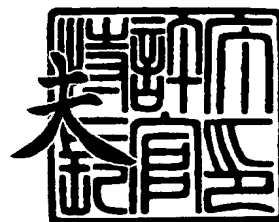
出願番号 特願2003-085515
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-085515]

出願人 日産自動車株式会社
Applicant(s):

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3105831

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-02661

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 20/20

C01B 31/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 片村 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 川合 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707400

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵材料、水素吸蔵体、水素貯蔵装置、燃料電池車両、及び水素吸蔵材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子からなる水素吸蔵材料であって、

前記シートに少なくとも一つ以上の開孔部が形成されていることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 2】 請求項 1 記載の水素吸蔵材料であって、

前記分子は、前記シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であり、

前記円柱状又は角柱状分子の端部又は側壁部に、前記開孔部が形成されていることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載された水素吸蔵材料であって、

前記開孔部は、前記炭素原子の六員環より大きいことを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載された水素吸蔵材料であって、

前記水素吸蔵材料の、レーザーラマン分光分析により得られる D バンドのスペクトル積分強度 (I_d) と、G バンドのスペクトル積分強度 (I_g) との比 (I_d/I_g) を示す R 値が 0.02 以上かつ 0.10 以下であることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載された水素吸蔵材料であって、

前記分子は、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブであることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 6】 炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子を作製する第一の工程と、

前記第一の工程で作製された分子に対して欠陥導入処理を施す第二の工程と、を備えることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の水素吸蔵材料の製造方法であって、
前記第一の工程で作製された分子は、前記シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 又は請求項 7 に記載された水素吸蔵材料の製造方法であって、

前記分子に欠陥導入処理を施す第二の工程は、前記分子に酸化処理を施す工程であることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の水素吸蔵材料の製造方法であって、
前記酸化処理は、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水のうち少なくともいずれか一つを含む液体を用いた処理であることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 10】 請求項 8 に記載の水素吸蔵材料の製造方法であって、
前記酸化処理は、酸化性気体を用いた処理であることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の水素吸蔵材料の製造方法であって、
前記酸化性気体は、空気、酸素、オゾン、二酸化塩素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素酸化物、硫黄酸化物のうち少なくともいずれか一つを含む気体であることを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載された水素吸蔵材料のうち少なくともいずれか一つからなることを特徴とする水素吸蔵体。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の水素吸蔵体を備えることを特徴とする水素貯蔵装置。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の水素貯蔵装置を搭載することを特徴とする燃料電池車両。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水素を吸着あるいは吸蔵する水素吸蔵材料、水素吸蔵体、水素貯蔵装置、燃料電池車両、及び水素吸蔵材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、燃料電池車両に搭載するための固体高分子型燃料電池の開発競争が活発に繰り広げられている。このような固体高分子型燃料電池の実用化のために、コストが低く、軽量で水素吸蔵密度の高い水素吸蔵材料を用いた効率的な水素吸蔵法の開発が望まれている。中でも、炭素系材料を用いた水素吸蔵法の研究が盛んに行われており、炭素系材料としては、活性炭、グラファイト層間化合物(GIC)、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)、グラファイトナノファイバー(GNF)、フラーレン類が知られている。これらの炭素系材料は、常温での吸蔵・放出特性、製造コスト、量産性や収率に課題を有しているが、その課題を克服すべく更なる検討が進められている。特に、炭素系材料としては、カーボンナノチューブを用いた水素吸蔵法は水素吸蔵能が高いことから注目されている。カーボンナノチューブによる水素吸蔵能は10 wt %前後という報告もあり、極めて高い水素吸蔵能が達成できる可能性が示唆されている。この数値は、高密度に水素を吸蔵することが可能とされている水素吸蔵合金による水素吸蔵能が2 wt %程度であることに比べると、極めて高い値である。

【0003】

このカーボンナノチューブのうち、単層カーボンナノチューブは炭素原子の6員環が連なったグラファイトの1層(グラフェンシート)を丸めた円筒状の物質で、直径が1 nm程度から数十 nm程度、長さは数百 nm以上であり、それらがバンドル構造を採ることが知られている。そして、チューブ内部又はチューブ間には強い物理ポテンシャルが作用していることから、これらに多量の水素分子が物理吸着することによって水素を吸蔵していると考えられている。一方、多層カーボンナノチューブは、複数のグラフェンシートが同心円状に等間隔に重なった構造であり、チューブの側壁が多層になっている。このため、水素分子と接触する表面炭素原子の割合は少なくなるが、多層になっているグラフェンシートの間隙に水素が進入した場合には、高い水素吸蔵機能が期待できると考えられている。

【0004】

しかしながら、従来のカーボンナノチューブにあっては、その合成直後のナノチューブは長さが数百 nm 以上にも達し、かつ大部分のナノチューブは端部が閉じた構造となっているため、チューブの内部空間を効率的に利用することはできていない。

【0005】

例えば、計算機を用いたシミュレーションの結果では、単層カーボンナノチューブ内部に水素を吸蔵することにより、室温で約 1 wt % の水素を吸蔵することが可能であることが予測されている(例えば、非特許文献 1)。しかしながら、実際の高純度単層カーボンナノチューブの水素吸蔵能は約 0.3 wt % 程度に留まっており(例えば、非特許文献 2)、単層カーボンナノチューブが有する豊富な空間を水素吸蔵空間として有効に利用することはできていない。

【0006】

【非特許文献 1】

Q. Wang and J.K. Johnson, J. Phys. Chem. B103, 4809-4813 (1999)

【0007】

【非特許文献 2】

A. Zuttel, et al., J. Alloy. Comp., 330-332, 676-682, (2002)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の主たる目的は、カーボンナノチューブに代表される炭素系材料を用いた水素吸蔵材料の内部空間を効率的に利用し、高い水素吸蔵能を有する水素吸蔵材料及び水素吸蔵材料の製造方法を提供することにある。

【0009】

また、本発明の他の目的は、水素吸蔵能に優れた水素吸蔵材料を用いた水素吸蔵体、水素貯蔵装置及び燃料電池車両を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の特徴は、水素吸蔵材料であって、炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子からなり、シートに少なくとも一つ

以上の開孔部が形成されていることを要旨とする。

【0011】

この水素吸蔵材料は、シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であって、その分子の端部又は側壁部に開孔部が形成されていることが好ましい。また、開孔部は、炭素原子の六員環より大きいことが好ましい。さらに、水素吸蔵材料は、レーザーラマン分光分析により得られるDバンドのスペクトル積分強度 (I_d) と、Gバンドのスペクトル積分強度 (I_g) との比 (I_d/I_g) を示すR値が0.02以上かつ0.10以下であることが好ましい。そして、その分子は、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブであることが好ましい。

【0012】

また、本発明の第2の特徴は、水素吸蔵材料の製造方法であって、炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子を作製する第一の工程と、第一の工程で作製された分子に対して欠陥導入処理を施す第二の工程と、を備えることを要旨とする。

【0013】

ここで、第一の工程で作製された分子は、シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であることが好ましい。さらに、分子に欠陥導入処理を施す第二の工程では、その分子の端部又は側壁部に開孔部が形成されていることが好ましい。また、開孔部は、炭素原子の六員環より大きいことが好ましい。さらに、分子は、レーザーラマン分光分析により得られるDバンドのスペクトル積分強度 (I_d) と、Gバンドのスペクトル積分強度 (I_g) との比 (I_d/I_g) を示すR値が0.02以上かつ0.10以下であることが好ましい。そして、分子は、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブであることが好ましい。

【0014】

さらに、分子に欠陥導入処理を施す第二の工程は、分子に酸化処理を施す工程であることが好ましい。また、酸化処理は、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水のうち少なくともいずれか一つを含む液体を用いた処理であることが好ましい。

【0015】

また、酸化処理は、酸化性気体を用いた処理であっても良い。さらに、酸化処理を酸化性気体で行う場合は、空気、酸素、オゾン、二酸化塩素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素酸化物、硫黄酸化物のうち少なくともいずれか一つを含む気体であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の第3の特徴は、水素吸蔵体であって、上記第1の特徴に係る水素吸蔵材料のうち少なくともいずれか一つからなることを要旨とする。

【0017】

さらに、本発明の第4の特徴は、水素貯蔵装置であって、上記第3の特徴に係る水素吸蔵体を備えることを要旨とする。

【0018】

また、本発明の第5の特徴は、燃料電池車両であって、上記第4の特徴に係る水素貯蔵装置が搭載されていることを要旨とする。

【0019】

【発明の効果】

第1の特徴に係る発明によれば、水素吸蔵材料は、シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であって、その分子の端部又は側壁部に開孔部が形成されており、開孔部は、炭素原子の六員環より大きく、分子に、レーザーラマン分光分析の測定により得られるDバンドのスペクトル積分強度 (I_d) と、Gバンドのスペクトル積分強度 (I_g) との比 (I_d/I_g) を示すR値が0.02以上かつ0.10以下となるような欠陥を導入することにより、カーボンナノチューブに代表される炭素系材料を用いた水素吸蔵材料の内部空間を効率的に利用し、高い水素吸蔵能を有する水素吸蔵材料を実現することができる。

【0020】

第2の特徴に係る発明によれば、分子に欠陥導入処理を施す工程により、水素吸蔵能の高い水素吸蔵材料の製造方法を実現することができる。

【0021】

第3の特徴に係る発明によれば、水素吸蔵能の高い水素吸蔵体を実現することができる。

【0022】

第4の特徴に係る発明によれば、水素吸蔵能の高い水素貯蔵装置を実現することができる。

【0023】

第5の特徴に係る発明によれば、1回の燃料補給当たりの走行距離の長い燃料電池車両を実現することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る水素吸蔵材料、水素吸蔵体、水素貯蔵装置、燃料電池車両、及び水素吸蔵体の製造方法の詳細を実施の形態に基づいて説明する。但し、図面は模式的なものであり、各チューブの長さやその比率などは現実のものとは異なることに留意すべきである。

【0025】

(水素吸蔵材料)

本発明に係る水素吸蔵材料の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る水素吸蔵材料は、炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子からなる水素吸蔵材料であって、シートに少なくとも一つ以上の開孔部が形成されていることを特徴とする。すなわち、一般に水素が入り込むことが困難である炭素原子の六員環からなるシートによって空間が構成された分子からなる水素吸蔵材料に開孔部を導入することで、水素吸蔵材料内部に水素を取り込むことが容易となる。

【0026】

さらに、水素吸蔵材料は、レーザーラマン分光分析により得られるDバンドのスペクトル積分強度 (I_d) と、Gバンドのスペクトル積分強度 (I_g) との比 (I_d/I_g) を示すR値が0.02以上かつ0.10以下であることが好ましい。ここで、レーザーラマン分光測定法とは、グラファイトやダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ等の炭素系材料の構造を調べるのに広く用いられている測定法である。図1に示すように、レーザーラマン分光測定法によって得られた炭素系材料のスペクトルでは、 1580 cm^{-1} 付近にグラファイ

ト構造由来のGバンドと呼ばれるラマンピークが見られる。また、グラファイト構造に乱れが生じると、アモルファス構造に由来するとされるDバンドと呼ばれるラマンピークが 1360 cm^{-1} 付近に見られる。両者の積分強度比 (I_d/I_g) はR値と呼ばれ、グラファイト構造の乱れを示すパラメータとして広く知られている。すなわち、このR値が0.02以上かつ0.10以下となるような欠陥を導入することにより、カーボンナノチューブに代表される炭素系材料を用いた水素吸蔵材料の内部空間を効率的に利用し、高い水素吸蔵能を有する水素吸蔵材料を実現することができる。

【0027】

また本発明で用いる水素吸蔵材料は、シートを側壁とする円柱状又は角柱状分子であって、その分子の端部又は側壁部に開孔部が形成されていることを特徴とする。また、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブを利用することが可能である。

【0028】

(水素吸蔵材料の製造方法)

次に、本発明に係る水素吸蔵材料の製造方法の実施の形態について説明する。この水素吸蔵材料の製造方法は、炭素原子の六員環からなる平面状のシートによって空間が構成された分子を作製する第一の工程と、第一の工程で作製された分子に対して欠陥導入処理を施す第二の工程とを備えることを特徴とする。

【0029】

第一の工程は、CVD法やレーザーアブレーション法、アーク放電法、テンプレート法、熱分解法、HiPCOTM法のいずれかの方法を用いることができる。また、第一の工程で分子を作製した後に、副生成物や触媒金属等を除去するための精製処理を行ってもよい。

【0030】

また、第二の工程は、第一の工程で作製された分子に対して欠陥を導入する酸化処理であり、その処理は、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水のうち少なくともいずれか一つを含む液体を用いた処理であることが可能である。

【0031】

また、分子に欠陥導入処理を施す第二の工程は、酸化性気体を用いた処理であることも可能である。この場合は、空気、酸素、オゾン、二酸化塩素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素酸化物、硫黄酸化物のうち少なくともいずれか一つを含む気体を用いることができる。

【0032】

また、第一の工程の後、作製された分子に対して分子の端部又は側壁部に少なくとも一つ以上の開孔部を付与、あるいはレーザーラマン分光分析により得られるR値が0.02以上かつ0.10以下となるような欠陥を導入する処理を施すという第二の工程を行うことで、最終形態に調整するといった水素吸蔵材料作製方法も本発明の範疇である。

【0033】

(実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4)

以下、本発明に係る水素吸蔵材料の実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4について説明する。これらの実施例は、本発明に係る水素吸蔵材料の有効性を調べたもので、単層カーボンナノチューブ（以下、SWNTという）に対して、異なる処理を行った場合の例を示したものである。

【0034】

<試料の調整>

○実施例1の試料調製：原材料としてHiPCOTM法によって作製された米国CNI社製のSWNT（直径約1nm）を用いた。先ず、SWNTを0.7g秤量し、濃硝酸溶液200ml中に投入し、攪拌器を用いて約800rpmの回転速度で12時間攪拌処理することによって酸化処理をした。次に、得られた溶液を吸引ろ過した後、ろ過して得られた試料を精製水で洗浄した。その後、試料を乾燥したものを水素吸蔵材料とした。

【0035】

○実施例2の試料調製：原材料は上記実施例1と同様の米国CNI社製のSWNTを用い、上記実施例1と同様にして濃硝酸溶液を除去した後、300℃で3時間真空加熱処理したものを水素吸蔵材料とした。

【0036】

○実施例 3 の試料調製：原材料は上記実施例 1 及び実施例 2 と同様の米国 C N I 社製の S W N T を用いた。S W N T を 0.7 g 秤量し、過酸化水素水 200 ml 中に投入し、攪拌器を用いて約 800 r p m の回転速度で 12 時間攪拌処理することによって酸化処理をした。次に、得られた溶液を吸引ろ過した後、ろ過して得られた試料を精製水で洗浄した。その後、試料を乾燥したものを水素吸蔵材料とした。

【0037】

<試料観察>

試料観察は透過形電子顕微鏡 (T E M) を用いて行った。観察用試料の調製は、試料粉末をアセトン溶液中に分散させた後、分散溶液を C u メッシュグリッドに滴下した後乾燥し、観察用試料とした。

【0038】

<水素吸蔵能の測定>

試料を秤量した後、試料を測定用試料管に入れ、真空排気後常温で 12 M P a まで水素圧を上げて水素吸蔵量を確認した。その後大気圧まで減圧し、水素放出量の確認を行った。

【0039】

<レーザーラマン分光測定>

レーザーラマン分光測定には、日本分光製 N R - 1800 型レーザーラマン分光光度計を用いた。測定は、励起波長は A r 515.4 nm、出力 95 ~ 96 m W、照射レーザー径約 1 mm の条件で行った。また、測定時間は 0.15 ~ 0.17 s \times 1000 ~ 4800 回とした。

【0040】

実施例 1 ~ 実施例 3、及び比較例 1 ~ 比較例 4 水素吸蔵能測定結果及びレーザーラマン分光測定結果を図 2 に示す。

【0041】

実施例 1 ~ 実施例 3 は本発明の請求範囲に入るように調整された試料である。すなわち、R 値が 0.02 以上かつ 0.10 以下であるように処理を施したものである。

【0042】

(実施例 1)

実施例 1 は濃硝酸溶液に対して、室温 12 h の浸漬処理を行ったものである。透過形電子顕微鏡観察の結果を図 3 に示す。図の両端で観られるように、SWNT の表面は起伏が生じてなだらかではなく、無数の欠陥が観察された。また、一部は多層カーボンナノチューブ（以下、MWNT という）あるいはアモルファス状炭素様の構造となっていることが確認された。この処理により、図 4 に模式的に示すように、SWNT の束であるバンドルの表面部分に多数の欠陥が導入されており、SWNT の側壁が一部開孔していることが確認された。

【0043】

このときレーザーラマン分光測定による R 値は約 0.05 だった。この試料の水素吸蔵能は 0.90 wt % に達しており、未処理 SWNT と比較すると 3 倍以上に水素吸蔵能が向上することが示された。

【0044】

(実施例 2)

実施例 2 は、実施例 1 の試料に対して 300℃ で 3 時間真空加熱処理したものである。このときの R 値は、上記実施例 1 と比較するとやや低下しており、約 0.03 であった。また、この試料の水素吸蔵能は 0.77 wt % に達しており、高い水素吸蔵能を維持していることが示された。

【0045】

(実施例 3)

実施例 3 は過酸化水素水溶液に対して、室温 12 h の浸漬処理を行ったものである。透過形電子顕微鏡観察の結果、上記実施例 1 と同様に、バンドル表面部分に多数の欠陥が観察され、SWNT の側壁が一部開孔していることが確認された。このときの R 値は約 0.08 であった。この試料の水素吸蔵能は 1.14 wt % に達しており、上記実施例 1 及び実施例 2 と同様に、未処理 SWNT と比較して大幅に水素吸蔵能が向上することが示された。

【0046】

(比較例 1)

比較例 1 は、未処理の SWNT の測定結果を示したものである。透過形電子顕微鏡観察の結果を図 5 に示す。透過形電子顕微鏡観察の結果、数十～数百本の SWNT が束ねられて、10～100 nm 程度のバンドルが構成されていることが確認された。また SWNT の欠陥はほとんど観察されなかった。このときレーザーラマン分光測定による R 値は約 0.015 程度であった。また水素吸蔵能は 0.23 wt % であった。

(比較例 2)

比較例 2 は、SWNT をエタノール溶液に対して、室温 12 h の浸漬処理を行ったものである。透過形電子顕微鏡観察の結果、比較例 1 とほぼ同様のバンドル構造が観察され、SWNT の欠陥はほとんど観察されなかった。また、レーザーラマン分光測定による R 値も、比較例 1 とほぼ等しく約 0.016 であった。比較例 2 では、水素吸蔵能も 0.23 wt % と向上しておらず、SWNT をエタノール溶液に浸漬するだけでは不十分であることがわかった。

【0047】

(比較例 3)

比較例 3 は、SWNT を濃硝酸／濃硫酸混合溶液に対して、70℃で7時間の浸漬処理を行ったものである。透過形電子顕微鏡観察の結果、SWNT には無数の欠陥が観察され、一部は MWNT あるいはアモルファス状炭素様の構造となっていることが確認された。比較例 3 では、レーザーラマン分光測定による R 値は大幅に増加しており、約 0.33 であった。しかし、このときの水素吸蔵能は、比較例 1 と比較しても大幅に低下しており、約 0.09 wt % であった。

【0048】

(比較例 4)

比較例 4 は、比較例 3 の試料に対して 300℃で3時間真空加熱処理したものである。この処理により、レーザーラマン分光測定による R 値が約 0.12 まで低下したが、水素吸蔵能は向上せず、0.09 wt % 以下であった。

【0049】

以上の結果を図 6 に示す。図 6 は、実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 によって得られた水素吸蔵材料の、12 MPa 時での水素吸蔵能を縦軸 (wt

%)とし、レーザーラマン分光測定により算出したR値を横軸としたときの関係を示すグラフである。

【0050】

図6では、R値が0.02以上かつ0.10以下であるように処理を施した試料では水素吸蔵能が向上することを示しており、特にR値が0.03以上かつ0.08以下である場合には水素吸蔵能が高いことを示している。

【0051】

また、図7は、実施例1～実施例3及び比較例1の水素吸蔵能の圧力依存性を示すグラフである。比較例2、3は本発明の請求範囲から外れる場合、つまり、R値が0.02未満又は0.10より大きくなるように処理を施したものであるため除外してある。図7では、実施例1～実施例3は、水素圧力が低い領域でも良好な水素吸蔵能を示しており、全ての水素圧力下で良好な水素吸蔵能を示している。

【0052】

(水素吸蔵体及び水素貯蔵装置)

図8は、本発明に係る車載用の水素貯蔵装置の実施の形態を示している。この水素貯蔵装置10は、上記した実施例1～実施例3に示された範囲にある水素吸蔵材料を粉末状のままあるいは圧縮成形により固形化あるいは薄膜化して水素吸蔵体11を形成し、水素流出口12を設けた耐圧容器13の内部に封入した構成である。このような水素貯蔵装置10は、車両に搭載して燃料電池システムに組み込んで用いることができる。容器の形状は単純な閉空間を有する形状のほかに、内部にリブや柱を設けたものであっても良い。このような構成にすることで、水素貯蔵装置を小型化かつ軽量化することが可能となり、車両設置時には、設置のための省スペース化、車両重量軽減が可能となる。

【0053】

(燃料電池車両)

図9は、本発明による水素貯蔵装置10を搭載する燃料電池車両の実施の形態を示しており、図8に示すような水素貯蔵装置10を燃料電池車両20に設置搭載したものである。このとき、車両に設置搭載する水素貯蔵装置10は一つ又は

二つ以上の複数に分割してあっても良く、複数の水素貯蔵装置の形状はそれぞれ異なったものであっても良い。また、エンジンルームやトランクルーム内部、あるいはシート下のフロア部など車室内部の他に、ルーフ上部などの車室外に水素貯蔵装置 10 を設置することも可能である。このような車両は車両重量が低減されて省燃費化を図ることができ、航続距離の長距離化が図れる等の効果が得られる。また、吸蔵システムの体積を低下させることができるため、車室内空間をより広く活用できるといった効果を得ることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

炭素系材料のレーザーラマンスペクトルである。

【図 2】

本発明に係る水素吸蔵材料の実施例 1 ～実施例 3、及び比較例 1 ～比較例 4 の水素吸蔵能測定結果及びレーザーラマン分光測定結果である。

【図 3】

本発明に係る水素吸蔵材料の実施例における水素吸蔵材料の拡大図である。

【図 4】

本発明に係る水素吸蔵材料の実施例における水素吸蔵材料の模式図である。

【図 5】

本発明に係る水素吸蔵材料の比較例における水素吸蔵材料の拡大図である。

【図 6】

本発明に係る水素吸蔵材料の 12 MPa 時での水素吸蔵材料の水素吸蔵能を縦軸 (wt%)、レーザーラマン分光測定により算出した R 値を横軸としたときの関係を示すグラフである。

【図 7】

実施例 1 ～実施例 3、及び比較例 1 の水素吸蔵能の水素圧力依存性を示すグラフである。

【図 8】

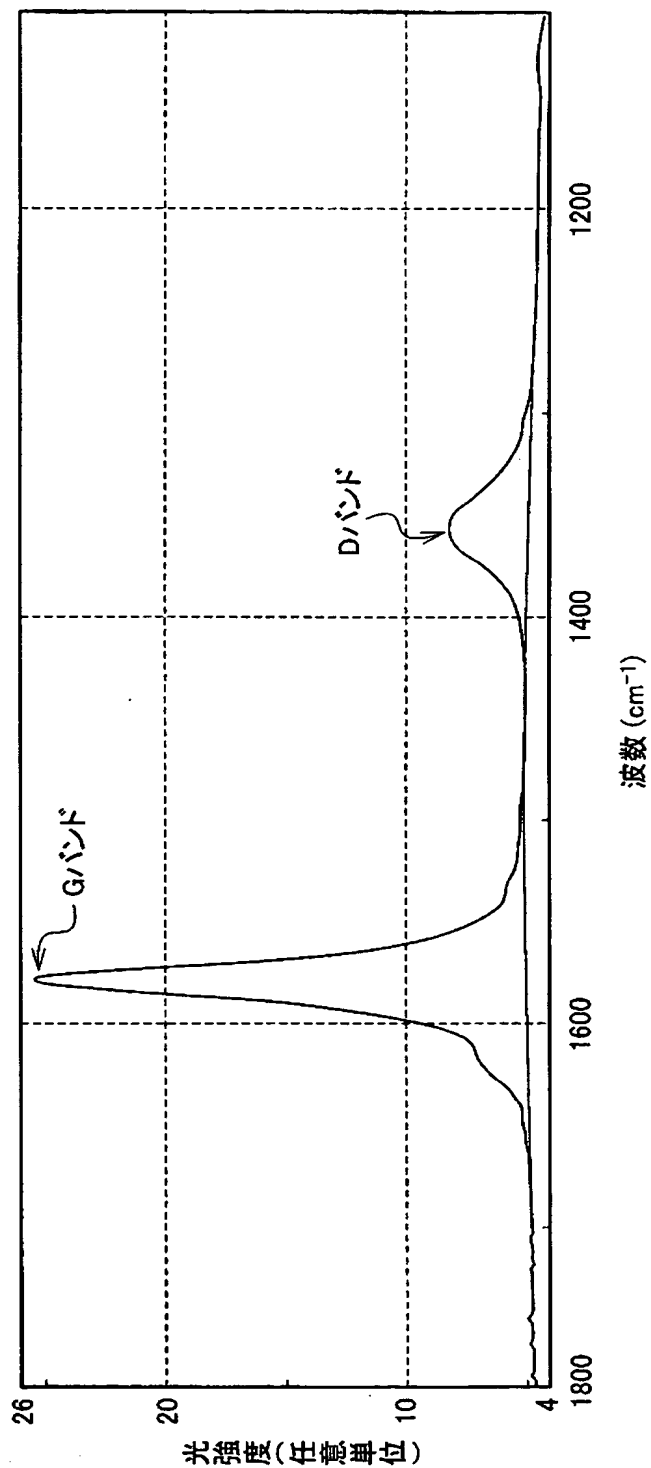
本発明に係る水素貯蔵装置の実施の形態を示す断面図である。

【図 9】

本発明に係る燃料電池車両の実施の形態を示す側面図である。

【書類名】 図面

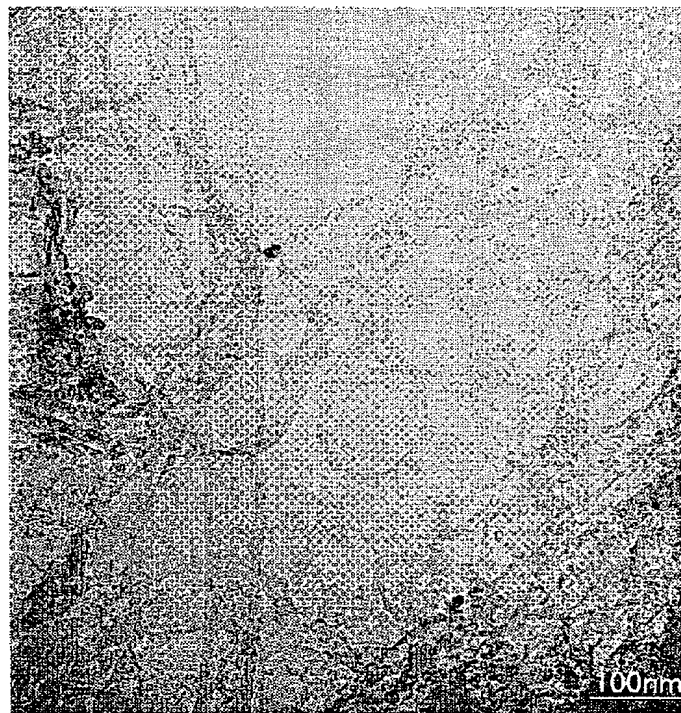
【図 1】



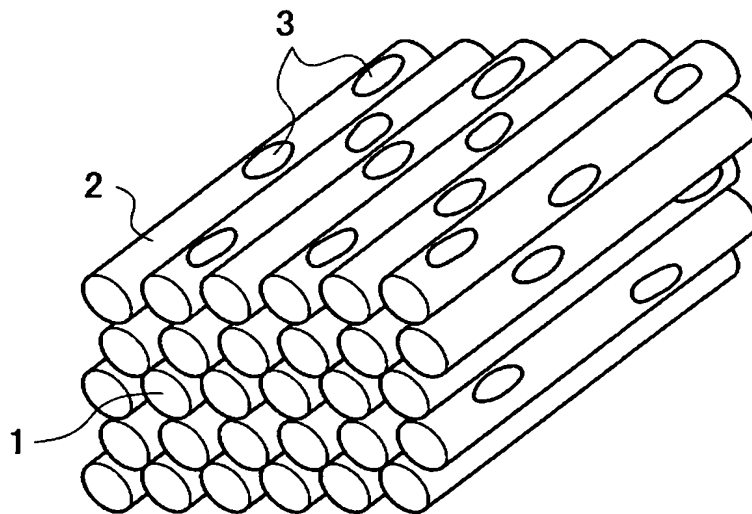
【図 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
溶液	濃硝酸	濃硝酸	過酸化 水素水	なし	エタノール	濃硫酸 + 濃硝酸	濃硫酸 + 濃硝酸
処理条件	室温 × 12h 浸漬	室温 × 12h 浸漬	室温 × 12h 浸漬	なし	室温 × 12h 浸漬	70°C × 7h 浸漬	70°C × 7h 浸漬
後処理	なし	300°C × 3h 真空加熱	なし	なし	なし	なし	300°C × 3h 真空加熱
12Mpa 時での 吸蔵能 / wt%	0.90	0.77	1.14	0.23	0.23	0.09	< 0.09
R 値 (Id/Ig)	0.05	0.03	0.08	0.015	0.016	0.33	0.12

【図 3】



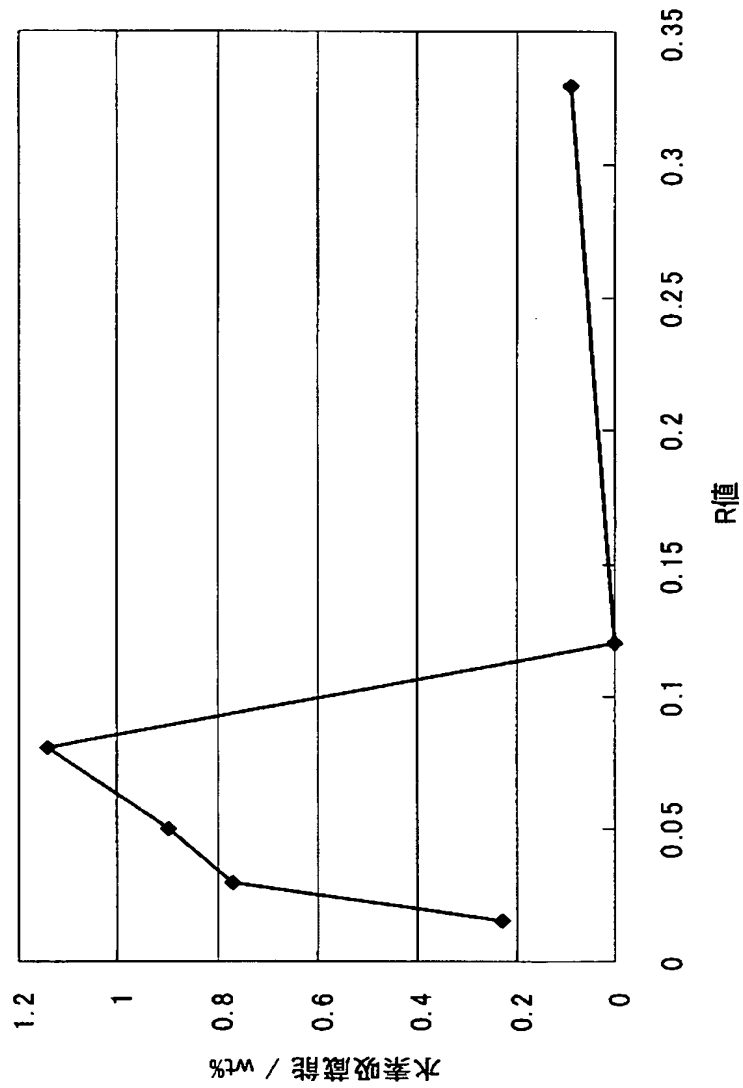
【図 4】



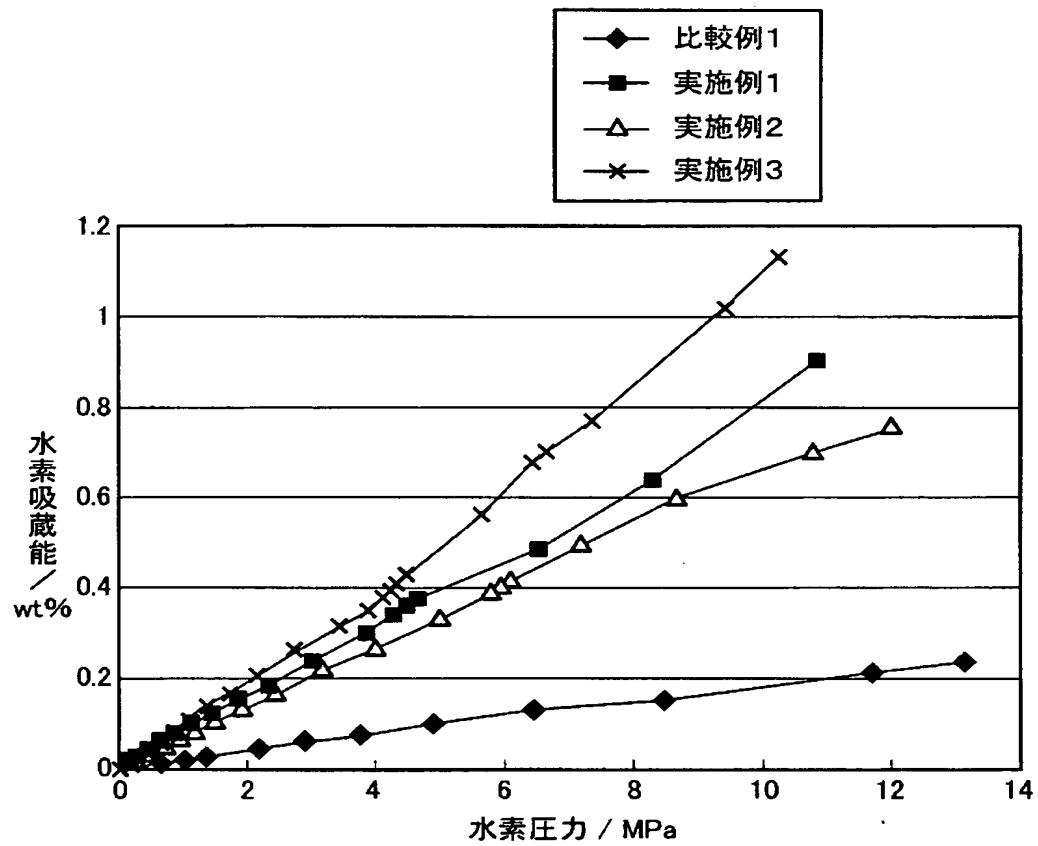
【図 5】



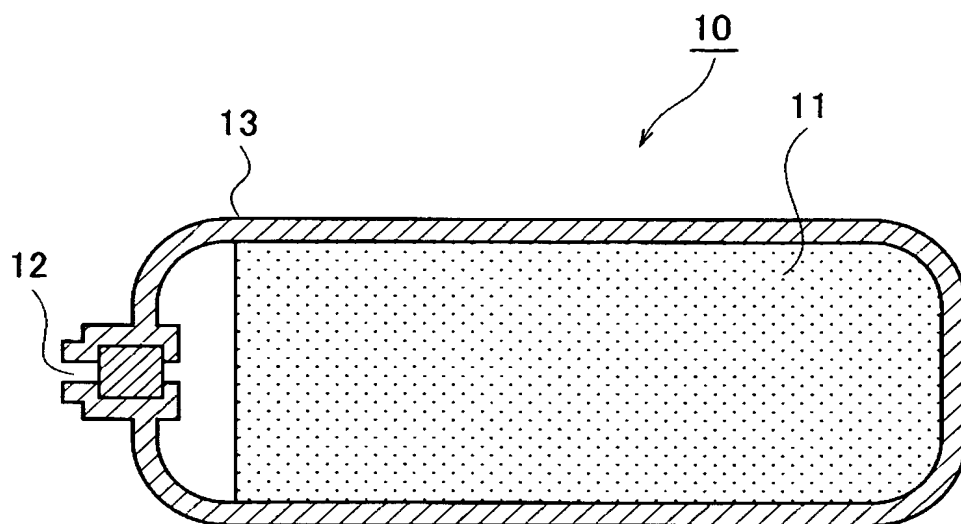
【図 6】



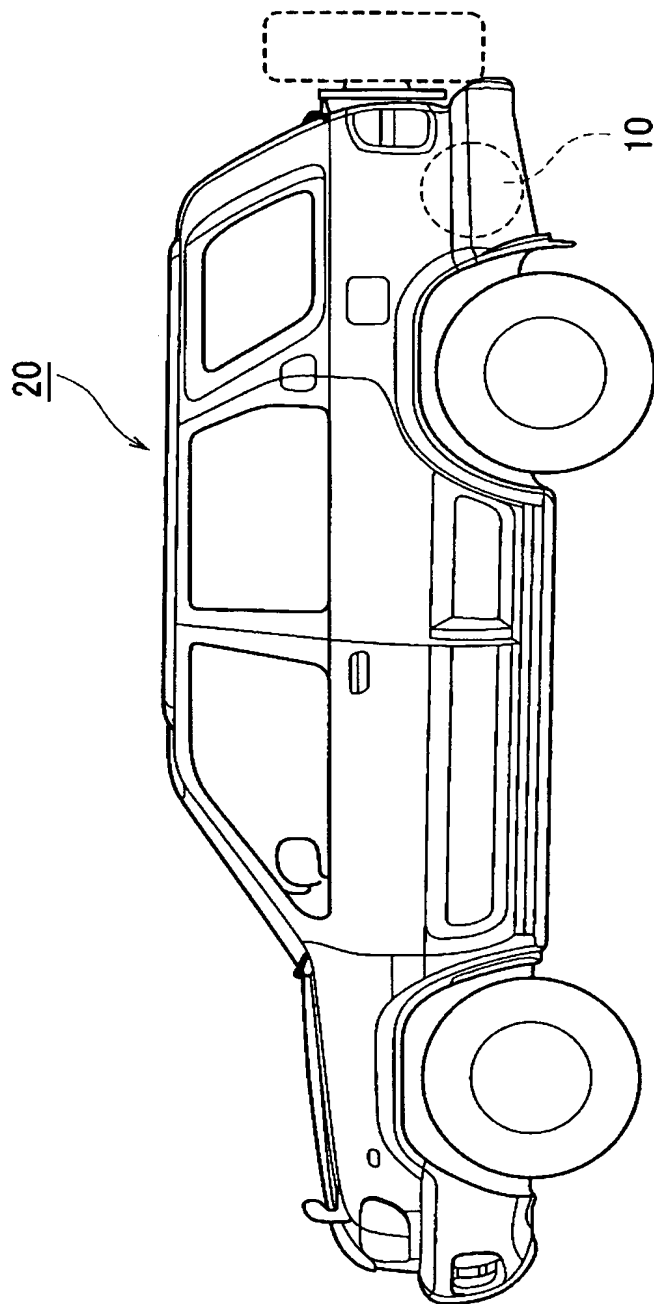
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブに代表される炭素系材料を用いた水素吸蔵材料の内部空間を効率的に利用し、高い水素吸蔵能を有する水素吸蔵材料、水素吸蔵体、水素貯蔵装置、燃料電池車両、及び水素吸蔵材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素原子の六員環からなる平面状のシートを側壁とする円柱状又は角柱状分子の端部又は側壁部に、少なくとも一つ以上の開孔部を形成し、そのレーザーラマン分光分析により得られるDバンドのスペクトル積分強度（ I_d ）と、Gバンドのスペクトル積分強度（ I_g ）との比（ I_d/I_g ）を示すR値が0.02以上かつ0.10以下とした。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 5 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社